

ساخت زئولیت HZSM-5 در محیط حاوی یون فلوئورید و بررسی عملکرد آن در فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن

سمیه احمدپورا^۱، فریدون یاری پور^{۲*} و فرهاد خراشه^۱

۱- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۲- گروه پژوهش‌های کاتالیستی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، شرکت ملی صنایع پتروشیمی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۴/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۱/۳۰

چکیده

در این تحقیق زئولیت HZSM-5 در محیط حاوی یون فلوئورید ساخته شد و عملکرد آن در فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن مورد بررسی قرار گرفت. از نمک پتاسیم فلوئورید به عنوان ماده تأمین کننده این یون استفاده شد. خصوصیات فیزیکی-شیمیایی کاتالیست‌ها با استفاده از آنالیزهای XRD، FESEM، N₂ Adsorption/Desorption و NH₃-TPD شناسایی شدند. الگوی XRD تشکیل ساختار کریستالی مرتبط با زئولیت HZSM-5 را در زئولیت سنتز شده با پتاسیم فلوئورید (نمونه F-HZSM-5) تأیید کرد. تصاویر FESEM زئولیت F-HZSM-5 تغییر در مورفولوژی و افزایش اندازه ذرات را در مقایسه با نمونه مرجع HZSM-5 نشان داد. نتایج آنالیز NH₃-TPD کاهش غلظت کل مکان‌های اسیدی را در زئولیت F-HZSM-5 نشان داد. فعالیت نمونه‌ها در یک راکتور بستر ثابت و در شرایط عملیاتی یکسان بررسی شد. کاتالیست F-HZSM-5 نسبت به نمونه مرجع HZSM-5 طول عمر کمتری را نشان داد. با این حال، این کاتالیست در مدت ۱۰ روز فعالیت، به ترتیب متوسط انتخاب پذیری پروپیلن و نسبت پروپیلن به اتیلن ۴۱/۸ و ۱۰/۹ را داشته است.

کلمات کلیدی: زئولیت HZSM-5، تبدیل متانول به پروپیلن، پتاسیم فلوئورید، کانی‌ساز، کانی‌ساز

مقدمه

استفاده از روش‌های جایگزین بدون نیاز به مواد اولیه نفتی برای تولید این ماده با ارزش بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته استفاده است. امروزه فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن (MTP)^۱ به عنوان یک روش جدید برای تولید الفین‌های سبک و مخصوصاً پروپیلن با استفاده از متانول در نظر گرفته می‌شود [۱-۳].

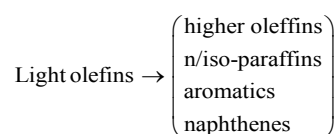
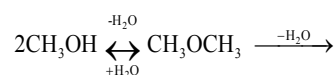
در سال‌های اخیر تولید الفین‌های سبک (اتیلن و پروپیلن) توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در بین این مواد نیز میزان تقاضا برای پروپیلن به علت نیاز به مشتقات حاصل از آن مانند پلی پروپیلن نسبت به اتیلن با سرعت بیشتری در حال افزایش است. از طرفی با توجه به کاهش منابع نفتی،

1. Methanol to Propylene (MTP)

کاتالیست تأثیرگذار باشند [۸]. مواد افزودنی مختلف از روش‌های متفاوتی بر مسیر سنتز و در نهایت خواص نهایی زئولیت حاصل تأثیر می‌گذارند. نتایج بررسی‌ها تأثیر برخی از مواد افزودنی را بر سرعت واکنش‌های هسته‌زایی و بلورینگی و در نهایت بر اندازه کریستال‌ها، شکل و مورفولوژی آنها نشان داده‌اند [۸-۱۱]. مواد شامل یون‌های فلئور از جمله این مواد افزودنی هستند. استفاده از مواد شامل یون‌های فلئور در سنتز زئولیت‌ها برای اولین بار توسط Flanigen و همکارانش (طی پتنت US4073865) گزارش شده است [۱۲]. استفاده از یون فلئور در مراحل سنتز زئولیت‌ها امکان سنتز آنها را در محیط‌هایی با PH خنثی و حتی اسیدی امکان‌پذیر می‌کند. با کاهش تشکیل فازهای شبه‌پایدار^۲ منجر به سهولت تشکیل زئولیت‌های مختلف می‌شود [۹-۱۲]. با ایجاد محیط‌های خنثی و یا اسیدی الحاق یون‌هایی همچون Fe^{3+} ، Co^{2+} و Ti^{4+} آسان‌تر انجام می‌شود؛ این در حالی است که این یون‌ها در محیط‌های قلیایی به‌صورت هیدروکسید رسوب می‌کنند [۹-۱۲]. سبب تسهیل در سنتز موادی می‌شود که در محیط‌های قلیایی به‌سختی سنتز می‌شوند [۹ و ۱۰]. موارد ذکر شده از جمله مزایای ارائه شده در مراجع برای سنتز زئولیت‌ها با استفاده از یون فلئور است.

برطبق نتایج پژوهش‌های پیشین این گروه [۷] در نمونه زئولیت‌های HZSM-5 سنتز شده تجمع بسیار زیادی از کریستال‌های چسبیده به هم مشاهده می‌شود. اتصال کریستال‌ها به هم و تشکیل ذراتی بزرگ با سطح‌های ناهموار به‌علت عدم تطابق بین کانال‌های سیستم غالباً مانع بین سطحی شده و سبب افزایش مقاومت نفوذی می‌شود. در نتیجه حذف این موانع نفوذ، ممکن است سبب بهبود در عملکرد کاتالیستی زئولیت شود.

این فرآیند در واقع همان فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها است. با این تفاوت که کاتالیست مورد استفاده در فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن به گونه‌ای انتخاب می‌شود که گزینش‌پذیری بیشتری به سمت پروپیلن داشته باشد. واکنش تبدیل متانول به الفین‌ها از طریق مسیر زیر انجام می‌شود:



بر طبق این مسیر، ابتدا متانول در یک واکنش تعادلی و گرمازا به مخلوطی از متانول/دی‌متیل اتر/آب تبدیل شده؛ سپس این مخلوط از مسیر یک واکنش کاتالیستی به الفین‌های سبک اتیلن و پروپیلن تبدیل می‌شود. در این فرآیند الفین‌های سنگین، آلکان‌ها و آروماتیک‌ها نیز به‌عنوان محصولات جانبی تولید می‌شوند [۴]. برای رسیدن به توجیه اقتصادی در این فرآیند، نیاز است که گزینش‌پذیری کاتالیست برای تولید پروپیلن بالا باشد و همچنین کاتالیست این فرآیند مقاومت بالایی در برابر تشکیل کک از خود نشان دهد [۵]. از میان زئولیت‌هایی که در فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن (MTP)^۱ مورد بررسی قرار گرفته‌اند، زئولیت ZSM-5 با نسبت سیلیس به آلومینیوم بالا به واسطه عملکرد مناسب خود بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. ساختار فضایی این زئولیت دارای توپولوژی MFI شامل کانال‌هایی با قطر ۰/۵۵ nm است. هر کدام از کانال‌ها شامل ۱۰ سایت از اکسیدهای چهاروجهی Al و Si است [۶]. با این حال بازده تولید الفین‌های سبک و مخصوصاً پروپیلن در آن نسبتاً کمتر است. قدرت و غلظت مکان‌های اسیدی، اندازه کریستال‌ها/ذرات این زئولیت دو عامل مهم مؤثر بر فعالیت (انتخاب‌پذیری و پایداری) آن در فرآیند MTP هستند [۷]. نوع مواد اولیه مورد استفاده در سنتز، شرایط سنتز و مواد افزودنی متفاوت می‌توانند بر این دو خاصیت مهم

1. Methanol to Propylene (MTP)

2. Metastable

شده از حالت سدیمی به حالت هیدروژنی، پودر زئولیت با استفاده از محلول ۱ مولار آمونیوم نترات به مدت ۱۰ hr در دمای ۹۰°C تعویض یونی شد. در نهایت پودر زئولیت در دمای ۵۴۰°C و به مدت ۱۲ hr تکلیس شد. مراحل سنتز زئولیت F-HZSM-5 در حضور پتاسیم فلئورید مشابه با نمونه مرجع HZSM-5 است. برای سنتز این نمونه، نمک پتاسیم فلئورید با نسبت مولی $\text{KF/SiO}_2 = 0/3$ به مواد مورد استفاده در سنتز اضافه شده است. همچنین به منظور جلوگیری از خوردگی، از ظروف تفلونی در سنتز این نمونه استفاده شده است.

روش‌های تعیین خصوصیات کاتالیست‌ها

مشخصات کاتالیست‌های سنتزی، با آنالیزهای BET، XRD، FESEM و NH_3 -TPD مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام آنالیزهای XRD، FESEM، BET و NH_3 -TPD به ترتیب از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس مدل Bruker d8 advance، میکروسکوپ الکترونی مدل KYKY-EM3200، دستگاه NOVA2000 ساخت شرکت QuantaChrome و دستگاه BEL-CATA ساخت شرکت BEL ژاپن استفاده شد.

روش ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها

واکنش MTP در یک سیستم راکتوری بستر ثابت مطابق با شکل ۱ انجام شد. آزمون راکتوری کاتالیست‌ها در شرایط عملیاتی دمای ۴۸۰°C، فشار اتمسفریک و سرعت فضایی خوراک برابر با $1/44 \text{ h}^{-1}$ تا رسیدن به میزان تبدیل متانول کمتر از ۹۰٪ انجام شد. مقدار کاتالیست قرار داده شده در بستر ۴ g و خوراک شامل مخلوط متانول و آب با نسبت وزنی ۴ به ۱ است. به منظور دسترسی مناسب خوراک به تمام سطح کاتالیست، قبل و بعد از بستر کاتالیستی از کوارتز استفاده شده است. عملیات آماده‌سازی اولیه کاتالیست‌ها در دمای ۳۰۰°C با عبور جریان از گاز نیتروژن به مدت ۲ hr انجام شد. محصولات به صورت گاز از راکتور خارج شده و پس از عبور از مسیر عایق‌بندی شده وارد کندانسور شده و خنک می‌گردد.

نتایج تحقیقات Zhengxing و همکارانش [۱۳] تشکیل کریستال‌هایی با سطوح خارجی صاف و سطح مشترک کمتر را در صورت استفاده از یون فلئور در مراحل آماده‌سازی زئولیت HZSM-5 نشان داده است. این گروه پس از سنتز زئولیت آن را در محیط حاوی یون فلئور شستشو داده‌اند. در حالیکه در این مقاله یون فلئور به همراه سایر مواد در حین سنتز به مواد اولیه اضافه شد. در این تحقیق مقرر است زئولیت HZSM-5 در محیط حاوی یون فلئورید سنتز شده و عملکرد آن در فرآیند MTP مورد بررسی قرار داده شود.

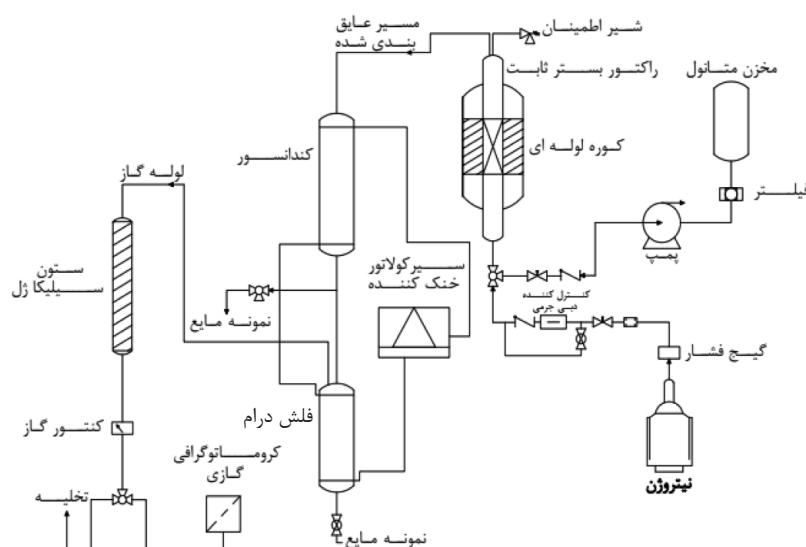
مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در سنتز کاتالیست‌ها

در سنتز زئولیت‌ها، از مواد اولیه سیلیسیک اسید، سدیم آلومینات، تتراپروپیل آمونیوم برمید، سدیم هیدروکسید، نترات آمونیوم، سولفوریک اسید، بوریک اسید و پتاسیم فلئورید استفاده شده است. تمامی مواد مورد استفاده از محصولات شرکت مرک هستند.

روش سنتز کاتالیست‌ها

سنتز هر دو زئولیت (زئولیت مرجع و زئولیت حاوی یون فلئور) به روش هیدروترمال و با استفاده از راکتور همزن‌دار انجام شده است. برای سنتز زئولیت مرجع HZSM-5، مواد اولیه توزین شده شامل سیلیسیک اسید، سدیم آلومینات، سدیم هیدروکسید، تتراپروپیل آمونیوم برمید و آب مقطر با همدیگر مخلوط شده و مخلوط حاصل در دمای محیط به مدت ۲ hr همزده شد تا سل اولیه تشکیل شود. فرآیند کریستالیزاسیون و تبدیل سل تهیه شده به بلورهای زئولیت در داخل راکتور همزن‌دار و در دمای ۱۸۰°C به مدت ۴۸ hr انجام شد. سوسپانسیون حاصل، فیلتر شده و تا رسیدن به pH خنثی، شستشو داده شد. سپس به مدت ۱۲ hr در دمای ۱۱۰°C خشک و در دمای ۵۴۰°C به مدت ۱۲ hr کلسینه شد. جهت تبدیل زئولیت سنتز



شکل ۱ سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها

نتایج و بحث

تعیین خصوصیات کاتالیست‌های سنتزی

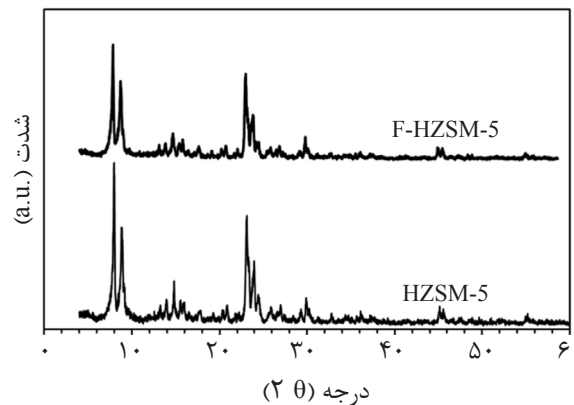
آنالیز XRD کاتالیست‌ها

الگوی پراش پرتو ایکس دو زئولیت HZSM-5 و F-HZSM-5 در شکل ۲ نشان داده شده است. وجود پیک‌هایی در محدوده زوایای $2\theta = 4^\circ/23^\circ$ ، $9^\circ/23^\circ$ ، $1^\circ/23^\circ$ ، $8^\circ/8^\circ$ ، $9^\circ/27^\circ$ (مطابق با JCPDS= ۴۴-۰۰۰۳) نشان‌دهنده تشکیل ساختارهای MFI زئولیت ZSM-5، بدون حضور پیک اضافی مبنی بر تشکیل فازهای ناخالصی در این دو نمونه است [۱، ۸ و ۱۴]. کاهش اندک در شدت پیک‌های نمونه F-HZSM-5 نشان‌دهنده کاهش در بلورینگی نسبی این نمونه در مقایسه با نمونه HZSM-5 است. با این وجود تطابق الگوی XRD آن با نمونه مرجع تغییری در ساختار MFI این زئولیت را نشان نمی‌دهد. در جدول ۱ (ستون آخر) نیز تخمین مقدار بلورینگی نسبی نمونه‌ها با استفاده از مجموع سطوح زیر پیک‌ها در زوایای $2\theta = 22^\circ - 25^\circ$ کاهش بلورینگی نسبی نمونه F-HZSM-5 را نسبت به نمونه HZSM-5 تأیید کرده است. Aiello و همکارانش [۱۵] کاهش در بلورینگی نسبی زئولیت HZSM-5 سنتز شده با استفاده از نمک‌های مختلف حاوی فلئور از جمله نمک پتاسیم فلئورید را گزارش کرده‌اند.

در این حالت به دلیل پایین بودن دمای جداره داخلی کندانسور، آب، متانول و هیدروکربن‌های سنگین، مایع شده و سایر محصول‌های سبک به‌صورت گاز از کندانسور خارج و بخش کوچکی از آن برای آنالیز به‌صورت پیوسته وارد دستگاه میکرو GC (Varian CP-4900) می‌شود. دستگاه میکرو GC مجهز به دکتور TCD و چهار کانال (مدول) آنالیزی مجزا بوده و قابلیت جداسازی و شناسایی کلیه محصول‌های تولیدی گازی شکل را دارد. محصولات مایع به دو جزء آبی (متانول و آب) و آلی جداسازی شده و توسط دو دستگاه گازکروماتوگراف مجزای مدل Varian, CP-3800 آنالیز می‌شوند. به منظور ارزیابی و مقایسه عملکرد کاتالیست‌های سنتزی برحسب میزان تبدیل متانول و انتخاب‌پذیری محصولات تولیدی به ترتیب از روابط ۱ و ۲ استفاده شده است. در این روابط N تعداد مول‌ها و اندیس‌های i و 0 به ترتیب نشان‌دهنده اجزا در ورودی و خروجی هستند. اندیس x نیز نشان‌دهنده تعداد اتم کربن است.

$$X_{MeOH} = \frac{N_{MeOH}^i - (N_{MeOH}^0 + 2N_{DME}^0)}{N_{MeOH}^i} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{C_xH_y} = \frac{x \times N_{C_xH_y}^i}{[N_{MeOH}^i - (N_{MeOH}^0 + 2N_{DME}^0)]} \times 100 \quad (2)$$



شکل ۲ آنالیز XRD زئولیت‌های HZSM-5 و F-HZSM-5

جدول ۱ مشخصه‌های بافتی (مساحت سطح و حجم حفرات) زئولیت‌های HZSM-5 و F-HZSM-5

مشخصه کد کاتالیست	سطح ویژه (m ² /g)	سطح میکرو (m ² /g)	سطح مزو (m ² /g)	حجم کل (cm ³ /g)	حجم میکرو (cm ³ /g)	حجم مزو (cm ³ /g)	اندازه ^a کریستال‌ها (nm)	بلورینگی ^b نسبی (%)
HZSM-5	۳۹۲/۷	۳۰۱/۹	۹۰/۷	۰/۲۰۷	۰/۱۴۰	۰/۰۶۷	۳۴/۳	۱۰۰
F-HZSM-5	۴۰۸/۹۶	۳۶۷/۸	۴۱/۲	۰/۲۰۴	۰/۱۶۶	۰/۰۳۸	۳۲/۸	۷۴/۷

a تخمین زده شده با استفاده از رابط دبی-شر با مقدار FWHM پیک ظاهر شده در $2\theta = 7/9^\circ$
 b تخمین زده شده با استفاده از مجموع سطوح پیک‌های ظاهر شده در محدوده $22^\circ - 25^\circ = 2\theta$ آنالیز XRD

آب نسبت داده می‌شود. این کاتیون‌ها می‌توانند سبب کاهش قابل توجه سرعت هسته‌زایی شوند. با کاهش در تعداد هسته‌های تشکیل شده، سهم هر هسته از مواد مغذی موجود در ژل اولیه افزایش یافته و در نتیجه سبب افزایش در اندازه نهایی ذرات می‌شود [۸، ۹، ۱۵-۱۷].

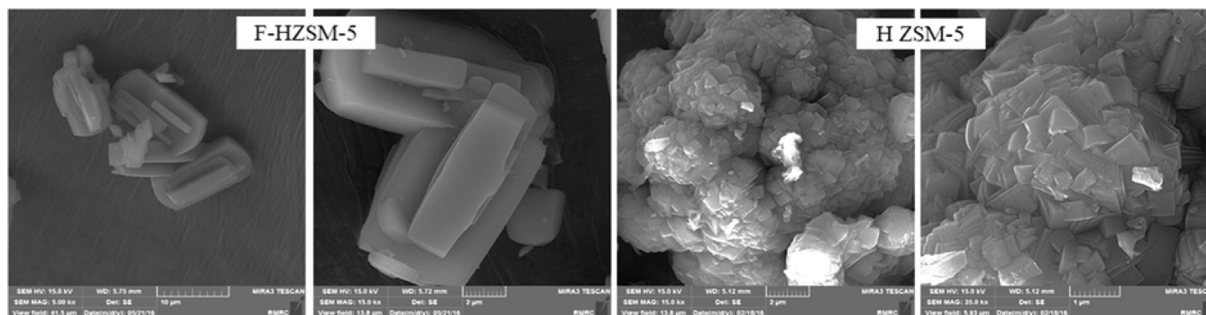
آنالیز جذب/وا جذب نیتروژن کاتالیست‌ها (N_2 Adsorption/Desorption) در شکل ۴ ایزوترم‌های جذب/وا جذب نیتروژن^۱ و منحنی‌های توزیع اندازه حفرات^۲ دو زئولیت HZSM-5 و F-HZSM-5 نشان داده شده است. همچنین داده‌های مربوط به ویژگی‌های فیزیکی^۳ آنها نیز در جدول ۱ ارائه شده است. هر دو زئولیت HZSM-5 و F-HZSM-5 دارای منحنی ایزوترم نوع I هستند. این نوع ایزوترم نشان‌دهنده حضور حفرات میکرو در این دو نمونه است [۱۸].

آنها علت کاهش بلورینگی را به افزایش نقص در ساختار کریستال‌ها در نتیجه کاهش مقدار الحاق اتم‌های آلومینیوم به علت حضور یون‌های فلئور در محیط سنتز نسبت داده‌اند. چنین نتیجه‌ای توسط Belarbi و Jun نیز گزارش شده است [۸ و ۱۱].

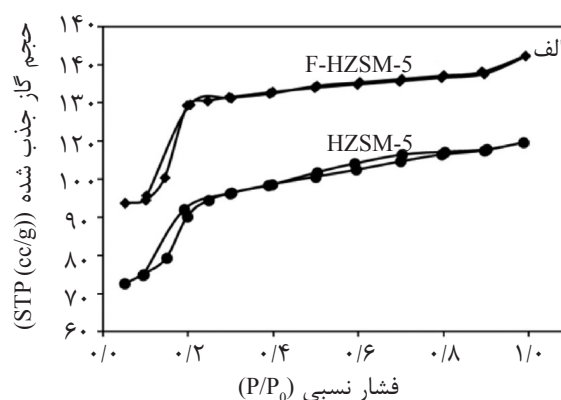
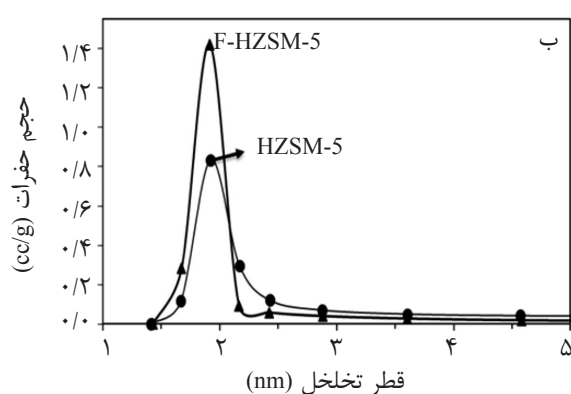
آنالیز FESEM کاتالیست‌ها

در شکل ۳، تصاویر FESEM زئولیت HZSM-5 در دو بزرگ‌نمایی ۲ و ۱ μm و زئولیت F-HZSM-5 در دو بزرگ‌نمایی ۱۰ و ۲ μm ارائه شده است. تصاویر FESEM زئولیت HZSM-5 تجمعی از کریستال‌های مکعبی شکل چسبیده به هم با اندازه‌های کمتر از ۱ μm را نشان داده است. استفاده از پتاسیم فلئورید در سنتز زئولیت HZSM-5 سبب تغییر مورفولوژی و افزایش قابل توجه در اندازه ذرات شده است. تصاویر FESEM این زئولیت (نمونه F-HZSM-5) تشکیل ذراتی با مورفولوژی تابوتی شکل و اندازه تقریباً ۱۰ μm را نشان داده است. علت افزایش در اندازه ذرات به کاتیون‌های K^+ حاصل از انحلال پتاسیم فلئورید در

1. N_2 Adsorption-desorption Isotherms
 2. BJH Pore Size Distribution
 3. Textural Properties



شکل ۳ آنالیز FESEM زئولیت‌های HZSM-5 و F-HZSM-5



شکل ۴ الف) ایزوترم‌های جذب/واحد نیتروژن و ب) منحنی توزیع اندازه حفرات (منحنی BJH-بخش جذب) زئولیت‌های HZSM-5 و F-HZSM-5

مرجع HZSM-5 نشان داده است. داده‌های حاصل از این آنالیز در جدول ۱ نیز افزایش در سطح و حجم حفرات میکرو و در مقابل کاهش در سطح و حجم حفرات مزو را در نتیجه استفاده از پتاسیم فلئورید در سنتز زئولیت HZSM-5 نشان ارائه شدند. به‌علت افزایش اندازه ذرات در نمونه F-HZSM-5 و کاهش سطح مشترک بین کریستال‌ها تعداد حفرات مزو بین کریستالی در این نمونه کمتر شده است. آنالیز دفع به‌روش برنامه‌ریزی شده دمایی کاتالیست‌ها ($\text{NH}_3\text{-TPD}$)

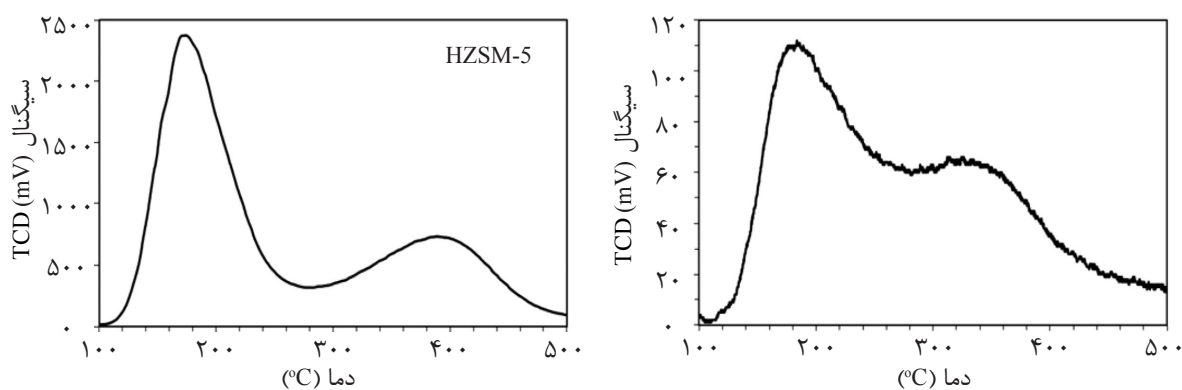
فاکتور اسیدیته به‌عنوان یک عامل بسیار مهم در تعیین عملکرد کاتالیستی زئولیت HZSM-5 در طول واکنش MTP تأثیرگذار است. از نتایج آنالیز دفع به روش برنامه‌ریزی شده دمایی می‌توان دانسیته و قدرت مکان‌های اسیدی را تعیین کرد.

با این حال در منحنی ایزوترم زئولیت مرجع HZSM-5، حلقه پسماند^۱ باریکی در فشارهای نسبی بالای $P/P_0 = 0.4-1$ مشاهده شده است. وجود حلقه پسماند در این فشارهای نسبی نشان‌دهنده وجود حفرات مزو است. این حلقه پسماند نشان‌دهنده نوع حفرات مزو نیز می‌باشد. مطابق با دسته‌بندی IUPAC، در این نمونه حلقه پسماند مشاهده شده از نوع H3 است. این نوع حلقه پسماند معمولاً مرتبط با تخلخل‌های شکاف مانند و با اندازه غیر یکسان حاصل از تجمع ذرات ارائه شده می‌شود [۱۸]. تصاویر FESEM این نمونه در شکل ۳ نیز تجمع بسیار زیادی از کریستال‌های کوچک مکعبی شکل را نشان داده است. منحنی توزیع اندازه حفرات این نمونه نیز تشکیل سیستم حفراتی با گستردگی اندازه از $1/5$ تا $2/5$ nm را تأیید می‌کند. درحالی‌که منحنی توزیع اندازه حفرات نمونه F-HZSM-5 توزیع بیشتر حفرات میکرو را در این نمونه نسبت به نمونه

1. Hysteresis

کاهش در دانسیته هر دو نوع مکان‌های اسیدی قوی و ضعیف شده است. به‌طوری‌که دانسیته کل مکان‌های اسیدی در نمونه F-HZSM-5 کاهش قابل توجهی را در مقایسه با نمونه HZSM-5 نشان داده است. دمای ظاهر شدن پیک اول در هر دو نمونه تقریباً یکسان بوده که نشان‌دهنده قدرت یکسان مکان‌های اسیدی ضعیف در این دو نمونه است. درحالی‌که جابه‌جایی دمای ماکزیمم شدت پیک دوم به سمت دماهای کمتر در نمونه F-HZSM-5 نسبت به نمونه HZSM-5 کاهش قدرت مکان‌های اسیدی قوی را در این نمونه نشان داده است. گزارش‌های ارائه شده در مراجع نیز کاهش در غلظت و قدرت مکان‌های اسیدی را در صورت استفاده از نمک پتاسیم فلوئورید در سنتز زئولیت ZSM-5 نشان داده‌اند [۱، ۳ و ۹]. تانگ و همکارانش حذف برخی از ناخالصی‌های آمورف درون زئولیت که ایجادکننده مکان‌های اسیدی لوئیس هستند را علت کاهش دانسیته این مکان‌های اسیدی دانسته‌اند [۲۲].

منحنی NH_3 -TPD هر دو زئولیت HZSM-5 و F-HZSM-5 در شکل ۵، دو پیک را در ناحیه دمایی ۱۰۰ تا ۵۰۰°C نشان داده است. پیک دما پایین (۱۰۰ تا ۳۰۰°C) به دفع آمونیاک از مکان‌های اسیدی ضعیف اختصاص دارد. درحالی‌که پیک دما بالا (بین ۳۰۰ تا ۵۰۰°C) به دفع آمونیاک از مکان‌های اسیدی قوی نسبت داده می‌شود [۷، ۱۷ و ۱۹-۲۱]. منحنی NH_3 -TPD هر دو زئولیت HZSM-5 و F-HZSM-5 حضور هر دو نوع مکان‌های اسیدی را در آنها تأیید کرده است. نتایج این آنالیز نوع مکان‌های اسیدی را مشخص نمی‌کند. با این وجود معمولاً پیک دما پایین به دفع آمونیاک از مکان‌های اسیدی ضعیف لوئیس و پیک دما بالا به دفع آمونیاک از مکان‌های اسیدی قوی برونشستد نسبت داده می‌شوند [۷ و ۲۰]. سطح زیر پیک‌ها نشان‌دهنده دانسیته مکان‌های اسیدی است. درحالی‌که دمای ماکزیمم شدت پیک‌ها نشان‌دهنده قدرت مکان‌های اسیدی است. مطابق با منحنی NH_3 -TPD و داده‌های جدول ۲ استفاده از پتاسیم فلوئورید در سنتز زئولیت HZSM-5 سبب



شکل ۵ آنالیز NH_3 -TPD زئولیت‌های HZSM-5 و F-HZSM-5

جدول ۲ نتایج آزمون اندازه‌گیری اسیدیته سطح (NH_3 -TPD) زئولیت‌های HZSM-5 و F-HZSM-5

مشخصه کد کاتالیست	داده‌های حاصل از آزمون NH_3 -TPD				
	توزیع و تعداد مکان‌های اسیدی ($\text{mmol NH}_3/\text{g}$)			دمای ماکزیمم پیک ($^{\circ}\text{C}$)	
	ضعیف	قوی	کل (ضعیف+ قوی)	پیک اول	پیک دوم
HZSM-5	۰/۱۷۱	۰/۱۰۱	۰/۲۷۲	۱۷۳	۳۸۸
F-HZSM-5	۰/۰۱۰	۰/۰۰۹	۰/۰۱۹	۱۷۹	۳۳۰

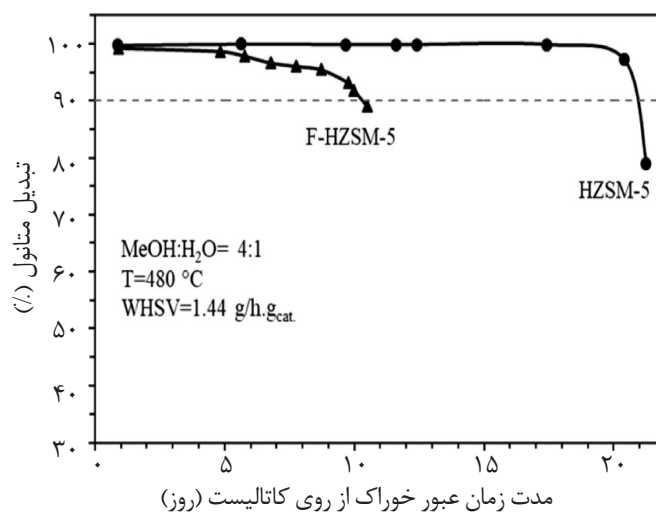
هر دو کاتالیست در فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن در شرایط عملیاتی یکسان (دمای 400°C ، خوراک شامل مخلوط متانول و آب با نسبت وزنی ۱:۴) و در مدت زمان تبدیل متانول بالای ۹۰٪ بررسی شده است. در ابتدای واکنش، به دلیل در دسترس بودن اکثر مکان‌های فعال برای واکنش‌گرها (متانول و دی‌متیل اتر)، هر دو کاتالیست درصد تبدیل متانول نزدیک به ۱۰۰٪ را دارند. کاتالیست HZSM-5 به مدت ۱۹ روز تبدیل متانول بالای ۹۹/۹٪ را داشته است. پس از این مدت افت در تبدیل متانول و کاهش آن به مقدار کمتر از ۹۰٪ رخ داده است. از نظر اقتصادی در چنین شرایطی کاتالیست بازدهی مناسبی را نداشته و وارد چرخه احیاء می‌شود. در حالی که در کاتالیست F-HZSM-5 پس از مدت کوتاه ۴ روز کاهش میزان تبدیل متانول به میزان کمتر از ۹۹٪ مشاهده شده است. در این کاتالیست روند کاهش در تبدیل متانول ادامه داشته و پس از گذشت ۱۰ روز میزان تبدیل متانول به کمتر از ۹۰٪ رسیده است. این کاتالیست در مقایسه با کاتالیست HZSM-5 پایداری کمتری را در واکنش تبدیل متانول به پروپیلن از خود نشان داده است. اندازه ذرات بزرگ‌تر این کاتالیست می‌تواند علت کاهش فعالیت آن در این واکنش شده باشد.

Louis و همکارانش برهم‌کنش یون‌های فلئور با اتم‌های آلومینیوم و تشکیل گونه‌های AlFx را علت کاهش دانسیته و قدرت مکان‌های اسیدی قوی دانسته‌اند. این گونه‌های جدید باعث کاهش الحاق اتم‌های آلومینیوم در ساختار و تشکیل مکان‌های اسیدی برونشند می‌شوند [۹]. کاهش در شدت پیک‌های الگوی XRD نمونه F-HZSM-5 نسبت به نمونه H-ZSM-5 می‌تواند در نتیجه برهم‌کنش یون‌های فلئور با اتم‌های آلومینیوم باشد.

ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها در فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن

ارزیابی پایداری کاتالیست‌ها در فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن

برای داشتن یک برآورد کمی از پایداری کاتالیست‌ها، طول عمر کاتالیستی^۱ به صورت مدت زمانی از جریان واکنش که در آن درصد تبدیل اکسیژن‌دارها (متانول و دی‌متیل اتر) بیش از ۹۰٪ است، تعریف می‌شود. زیرا از دیدگاه صنعتی، درصد تبدیل کمتر از ۹۰٪ برای فرآیند MTP غیرقابل قبول است، که در این نقطه کاتالیست یا باید احیاء گردد یا با یک کاتالیست جدید جایگزین شود. تغییرات میزان تبدیل متانول برحسب زمان انجام واکنش برای هر دو کاتالیست در شکل ۶ ارائه شده است. پایداری



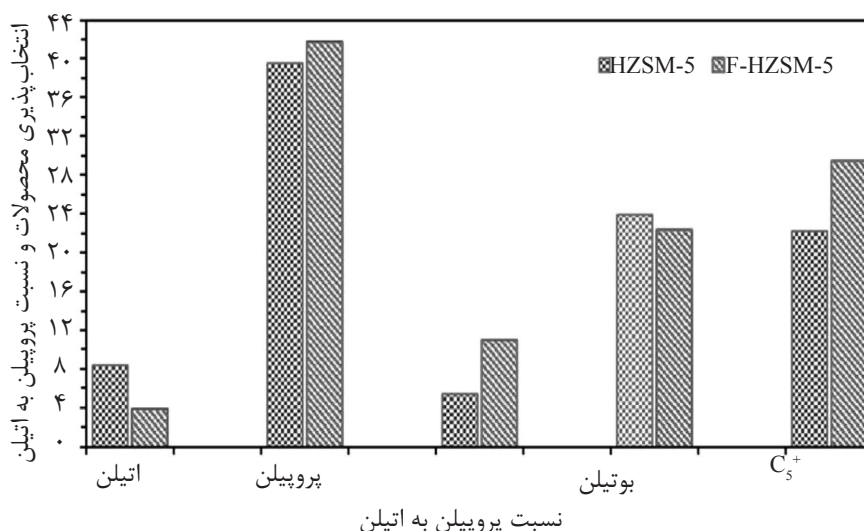
شکل ۶ تغییرات تبدیل متانول با زمان انجام واکنش در کاتالیست‌های HZSM-5 و F-HZSM-5

بوتیلن داشته است. توزیع محصولات در کاتالیست F-HZSM-5 با در نظر گرفتن دو فاکتور مهم توزیع مکان‌های اسیدی و اندازه ذرات آن قابل تفسیر است. پروپیلن بر طبق مکانیزم Dual در فرآیند MTP از چرخه‌ای که بر پایه متیلاسیون/ شکست الفین‌ها است تولید می‌شود. کاهش در غلظت مکان‌های اسیدی می‌تواند سبب پیشرفت این چرخه و در نتیجه تولید بیشتر پروپیلن شود [۲۴ و ۲۵]. نتایج آنالیز $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ، کاهش غلظت مکان‌های اسیدی را در کاتالیست F-HZSM-5 در مقایسه با کاتالیست HZSM-5 نشان داده است (شکل ۵ و داده‌های جدول ۲). واکنش متاتسیس^۱ یکی از واکنش‌هایی است که در فرآیند تبدیل متانول به الفین‌ها بین اتیلن و بوتیلن تولیدی ممکن است رخ دهد. محصول این واکنش پروپیلن است [۲۶ و ۲۷]. اندازه ذرات بزرگ‌تر در این کاتالیست با افزایش در مسیر نفوذ می‌تواند سبب افزایش مدت زمان توقف محصولات در داخل حفرات کاتالیست شود. بنابراین انجام واکنش متاتسیس می‌تواند یکی از دلایل کاهش در انتخاب‌پذیری اتیلن و بوتیلن و در مقابل افزایش در انتخاب‌پذیری پروپیلن در کاتالیست F-HZSM-5 باشد.

اندازه ذرات بزرگ‌تر با افزایش در طول مسیر نفوذ محصولات تولیدی از داخل حفرات به خارج سطح کاتالیست سبب طولانی شدن مدت زمان ماند آنها در داخل این حفرات می‌شود. در نتیجه با انجام واکنش‌های پلیمریزاسیون متوالی تولید محصولات هیدروکربنی سنگین بیشتر شده و لذا سرعت غیرفعال شدن کاتالیست افزایش پیدا می‌کند [۲۳]. در این فرآیند الفین‌های سبک در نتیجه انجام واکنش‌های آلکیلاسیون، کراکینگ، انتقال هیدروژن و حلقه‌ای شدن به آلکان‌ها و آروماتیک‌ها تبدیل می‌شوند [۳]. نمودار توزیع محصولات در شکل ۷ نیز تولید محصولات سنگین C_5^+ بیشتر را در کاتالیست F-HZSM-5 در مقایسه با کاتالیست HZSM-5 نشان داده است.

ارزبابی محصولات تولیدی بر روی کاتالیست‌ها در فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن

نمودار انتخاب‌پذیری محصولات تولیدی بر روی هر دو کاتالیست در شکل ۷ نشان آورده شده است. کاتالیست F-HZSM-5 با وجود تعداد روز فعالیت کمتر در مقایسه با نمونه کاتالیست HZSM-5 انتخاب‌پذیری بیشتری را نسبت به پروپیلن داشته است. این کاتالیست در مقایسه با کاتالیست مرجع HZSM-5 انتخاب‌پذیری کمتری را نسبت به اتیلن و



شکل ۷ متوسط انتخاب‌پذیری محصولات و نسبت پروپیلن به اتیلن در مدت زمان تبدیل متانول بالای ۹۰٪ در کاتالیست‌های HZSM-5 و F-HZSM-5

نتیجه گیری

(mol ۸/۴۱٪) و نسبت پروپیلن به اتیلن (۱۰/۹) در کاتالیست F-HZSM-5 نسبت به کاتالیست مرجع HZSM-5 (متوسط انتخاب پذیری پروپیلن mol ۵/۳۹٪ و نسبت پروپیلن به اتیلن ۵/۵) مشاهده شده است. به منظور استفاده از این کاتالیست در مقیاس صنعتی لازم است بررسی‌های بیشتری جهت بهبود خواص و طول عمر این کاتالیست صورت گیرد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی و شرکت ملی صنایع پتروشیمی ایران در اجرای این پروژه قدردانی می‌نمایند.

در این تحقیق زئولیت HZSM-5 در محیط حاوی یون فلئورید ساخته شده و عملکرد آن در فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج دو آنالیز XRD و FESEM حفظ ساختار کریستالی زئولیت HZSM-5 و در مقابل تغییر در مورفولوژی و افزایش اندازه ذرات را در نمونه زئولیت F-HZSM-5 نشان داده‌اند. آنالیز NH_3 -TPD کاهش غلظت کل مکان‌های اسیدی را در زئولیت F-HZSM-5 نشان داده است. تغییرات رخ داده در خواص زئولیت F-HZSM-5 سبب کاهش مدت فعالیت آن در مقایسه با نمونه مرجع HZSM-5 شده است. در مقابل افزایش در متوسط انتخاب پذیری پروپیلن

مراجع

- [1]. Bleken F. L., Chavan S., Olsbye U., Boltz M., Ocampo F. and Louis B., "Conversion of methanol into light olefins over ZSM-5 zeolite: Strategy to enhance propene selectivity," Applied Catalysis A: General, Vol. 447, pp.178-185, 2012.
- [2]. Xu T., Zhang Q., Song H. and Wang Y., "Fluoride-treated H-ZSM-5 as a highly selective and stable catalyst for the production of propylene from methyl halides," Journal of Catalysis, Vol. 295, pp. 232-241, 2012.
- [3]. Zhang L., Song Y., Li G., Zhang Q., Zhang S., Xu J., Deng F. and Gong Y., "F-assisted synthesis of a hierarchical ZSM-5 zeolite for methanol to propylene reaction: ab-oriented thinner dimensional morphology," RSC Advances, Vol. 5(75), pp. 61354-61363, 2015.
- [4]. Ivanova S., Lebrun C., Vanhaecke E., Pham-Huu C. and Louis B., "Influence of the zeolite synthesis route on its catalytic properties in the methanol to olefin reaction," Journal of Catalysis, Vol. 265(1), pp. 1-7, 2009.
- [5]. Houdek J. M. and Andersen J., "On-purpose propylene-technology developments," In UOP LLC, Presented at the ARTC 8th Annual Meeting, 2005, April.
- [6]. Guenther D. R., "Investigation of the hydrocarbon pool species responsible for methanol to olefin catalysis on acidic zeolite and zeotype catalysts," Doctoral Dissertation, University of Southern California, 2010.
- [7]. Yaripour F., Shariatnia Z., Sahebdehfar S. and Irandoukht A., "Effect of boron incorporation on the structure, products selectivities and lifetime of H-ZSM-5 nanocatalyst designed for application in methanol-to-olefins (MTO) reaction," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 203, pp. 41-53, 2015.
- [8]. Ke J. A. and Wang I., "Elucidation of the role of potassium fluoride in the chemical and physical nature of ZSM-5 zeolite," Materials Chemistry and Physics, Vol. 68(1), pp.157-165, 2001.
- [9]. Louis B. and Kiwi-Minsker L., "Synthesis of ZSM-5 zeolite in fluoride media: an innovative approach to tailor both crystal size and acidity," Microporous and Mesoporous Materials, 74(1), pp. 171-178, 2004.

- [10]. Arichi J. and Louis B., "Toward microscopic design of zeolite crystals: advantages of the fluoride-mediated synthesis," *Crystal Growth and Design*, Vol. 8(11), pp.3999-4005, 2008.
- [11]. Belarbi H., Lounis Z., Hamacha R., Bengueddach A. and Trens P., "Textural properties of ZSM-5 nanocrystals prepared in alkaline potassium fluoride medium," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 453, pp. 86-93, 2014.
- [12]. Nigro E., Mostowicz R., Crea F., Testa F., Aiello R. and Nagy J. B., "Synthesis and characterization of ZSM-5 in fluoride medium: the role of NH_4^+ and K^+ cations," *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 105, pp.309-316, 1997.
- [13]. Qin Z., Gilson J. P. and Valtchev V., "Mesoporous zeolites by fluoride etching," *Current Opinion in Chemical Engineering*, Vol. 8, pp.1-6, 2015.
- [14]. Li J., Liu M., Guo X., Dai C. and Song C., "Fluoride-mediated nano-sized high-silica ZSM-5 as an ultrastable catalyst for methanol conversion to propylene," *Journal of Energy Chemistry*, 2017.
- [15]. Aiello R., Crea F., Nigro E., Testa F., Mostowicz R., Fonseca A. and Nagy J. B., "The influence of alkali cations on the synthesis of ZSM-5 in fluoride medium," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 28(2), pp. 241-259, 1999.
- [16]. Liu C., Gu W., Kong D. and Guo H., "The significant effects of the alkali-metal cations on ZSM-5 zeolite synthesis: From mechanism to morphology," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 183, pp. 30-36, 2014.
- [17]. Losch P., Pinar A. B., Willinger M. G., Soukup K., Chavan S., Vincent B., Pale P. and Louis B., "H-ZSM-5 zeolite model crystals: Structure-diffusion-activity relationship in methanol-to-olefins catalysis," *Journal of Catalysis*, 345, pp. 11-23, 2017.
- [18]. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G. and Venturelli B., "Surface area and pore texture of catalysts," *Catalysis Today*, Vol. 41(1), pp. 207-219, 1998.
- [19]. Yang Y., Sun C., Du J., Yue Y., Hua W., Zhang C., Shen W. and Xu H., "The synthesis of durable B-Al-ZSM-5 catalysts with tunable acidity for methanol to propylene reaction," *Catalysis Communications*, Vol. 24, pp.44-47, 2012.
- [20]. Ahmadpour J. and Taghizadeh M., "Selective production of propylene from methanol over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites treated with NaOH and NaOH/tetrapropylammonium hydroxide," *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 18(8), pp. 834-847, 2015.
- [21]. Rostamizadeh M. and Yaripour F., "Dealumination of high silica H-ZSM-5 as long-lived nanocatalyst for methanol to olefin conversion," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 71, pp. 454-463, 2017.
- [22]. Tang Z., Zhang P., Han W., Lu G. and Lu J., "Butene catalytic cracking to ethylene and propylene on fluorinated ZSM-5-based catalyst," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Vol. 108(1), pp. 231-239, 2013.
- [23]. Álvaro-Muñoz T., Márquez-Álvarez C. and Sastre E., "Aluminium chloride: a new aluminium source to prepare SAPO-34 catalysts with enhanced stability in the MTO process," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 472, pp. 72-79, 2014.
- [24]. Svelle S., Joensen F., Nerlov J., Olsbye U., Lillerud K. P., Kolboe S. and Bjørgen M., "Conversion of methanol

into hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: Ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes,” Journal of the American Chemical Society, Vol. 128(46), pp. 14770-14771, 2006.

[25]. BjØrger M., Svelle S., Joensen F., Nerlov J., Kolboe S., Bonino F., Palumbo L., Bordiga S. and Olsbye U., “*Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species,*” Journal of Catalysis, Vol. 249(2), pp. 195-207, 2007.

[26]. Barnicki S. D., “*Synthetic Organic Chemicals,*” Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, Springer, pp. 307-389, 2012

[27]. Zimmermann H. and Walzl R., “*Propene,*” Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2013.



Petroleum Research

Petroleum Research 2018 (August-September), Vol. 28, No. 99. 5-7

DOI: 10.22078/pr.2018.2769.2281

Construction of HZSM-5 Zeolite in Medium Containing Fluoride Ion and Its Performance in the Conversion of Methanol to Propylene

Somayeh Ahmadpour¹, Fereydoon Yaripour^{2*} and Farhad Khorasheh¹

1. Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

2. Catalysis Research Group, Petrochemical Research and Technology Company, National Iranian Petrochemical Company, Tehran, Iran

f.yaripour@npc-rt.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.2991.2393

Received: November/17/2017

Accepted: February/19/2018

Abstract

In this research, HZSM-5 zeolite was made in medium containing fluoride ions, and its performance in the process of methanol to propylene conversion was investigated. Potassium fluoride was used as the supplying material for this ion. Physical-chemical properties of catalysts were determined by using XRD, FESEM, N₂ adsorption/desorption and NH₃-TPD analysis. The XRD pattern confirmed the formation of crystalline structure associated with zeolite HZSM-5 in potassium fluoride-synthesized zeolite (F-HZSM-5 specimen). FESEM images of F-HZSM-5 zeolite showed a change in morphology and an increase in particles size compared to the reference sample HZSM-5. Results of the NH₃-TPD analysis showed a reduction in the concentration of total acid sites in the F-HZSM-5 zeolite. The activity of the samples in a fixed-bed reactor and in the same operating conditions was investigated. The F-HZSM-5 catalyst showed less lifetime in comparison with the reference sample. However, this catalyst over a period of 10 days had an average selectivity of propylene and a propylene/ethylene ratio of 41.8 and 10.9, respectively.

Keywords: HZSM-5 Zeolite, Conversion of Methanol to Propylene, Potassium Fluoride, Mineralizer.

INTRODUCTION

Propylene is an important bulk chemical used for the production of polypropylene, acrylonitrile and propylene oxide. Due to the growing demand for propylene and anticipated shortages of petroleum resources, developing alternative methods has attracted much attention in recent years. MTP (methanol-to-propylene) process is a promising way to replace petroleum in propylene production. HZSM-5 is known as an efficient catalyst for the MTP process because of its well-defined, three-dimensional 10-ring microporous channel structure [1].

In the MTP process, among the properties of H-ZSM-5, acidity and morphology of the crystals can significantly influence the catalytic activity and product selectivity. Various methods have been suggested to improve the H-ZSM-5 catalyst lifetime in the MTP reaction. One of the important modifications of the original synthesis was the improvement of the control of the particle size of the final zeolite [2].

A significant development in the field of zeolite synthesis emerged when fluorides anions were used, making the synthesis possible in neutral, alkaline and even in acidic media. This synthesis way presents several advantages, fewer metastable phases formation, the implication of a certain ease of preparation of any desired zeolite, neutral medium (or acidic) enabling the incorporation of elements sparingly soluble in alkaline media such as Co_2^+ , Fe_3^+ , Ti_4^+ [3].

The purpose of this study is to synthesize an HZSM-5 in a fluoride medium and investigate its performance in the MTP reaction. The principal aim is to raise a high selectivity toward propylene, and therefore develop a simple strategy to design a new generation of MTP (methanol-to-propene)

catalyst exhibiting the MFI structure.

The purpose of this study is to synthesize an HZSM-5 in a fluoride medium and investigate its performance in the MTP reaction. The principal aim is to raise a high selectivity toward propylene, and therefore develop a simple strategy to design a new generation of MTP (methanol-to-propene) catalyst exhibiting the MFI structure.

METHODOLOGY

The HZSM-5 and F-HZSM-5 zeolites were prepared by hydrothermal synthesis according to the following procedure. The calculated amounts of sodium aluminate, silicic acid, sodium hydroxide, tetrapropyl ammonium bromide, potassium fluoride, and deionized water were mixed well to form a gel under fast stirring for 3 h. Concentrated sulfuric acid was applied to adjust the gel pH. Also, crystallization was carried out at 180°C under autogenous pressure for 48 h with stirring in a stainless-steel Teflon-lined autoclave. The resultant solid was recovered by filtration, washed several times with deionized water until the pH value of the decanted water reached 7, and then dried 12 h at 110°C. The catalyst samples were calcined to remove the organic template in a muffle furnace under an air flow at 540°C for 12 h. Finally, the solid powder was ion-exchanged with 1 mol/L NH_4NO_3 solution at 90°C for 10 h under continuous agitation, followed by filtration and washing. After drying, the $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ zeolite was calcined at 540°C for 12 h to obtain the H-form of zeolite.

The samples were characterized by XRD, FESEM, Brunauer–Emmett–Teller (BET) and NH_3 -TPD analysis. The catalytic performances of HZSM-5 catalysts were evaluated in a continuous-flow fixed-bed reactor under the same operation conditions ($T = 460^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, and $\text{WHSV} = 1.44 \text{ h}^{-1}$).

DISCUSSION AND RESULTS

Figure 1 shows the FESEM images of the HZSM-5 and F-HZSM-5 catalysts. In the HZSM-5 sample, the cubic particles with a size smaller than 1 μm and their agglomeration are observable. The F-HZSM-5 sample, however, exhibited a quite different crystal shape and size. The FESEM images of F-HZSM-5 sample exhibited the large prismatic crystals having $\sim 10\mu\text{m}$ in size [2, 4].

CONCLUSIONS

In this research, HZSM-5 zeolite was made in a medium containing fluoride ions, and its performance was investigated in the process

of methanol to propylene conversion. Physical-chemical properties of the catalysts were determined by using XRD, FESEM, N_2 adsorption/desorption and NH_3 -TPD analysis. FESEM images of F-HZSM-5 zeolite showed a change in morphology and particles size increase compared with reference sample HZSM-5. The activity of the samples in a fixed-bed reactor and in the same operating conditions was investigated. The F-HZSM-5 catalyst showed less lifetime compared to the reference sample. However, this catalyst over a period of 10 days had an average selectivity of propylene and a propylene/ethylene ratio of 41.8, and 10.9 respectively.

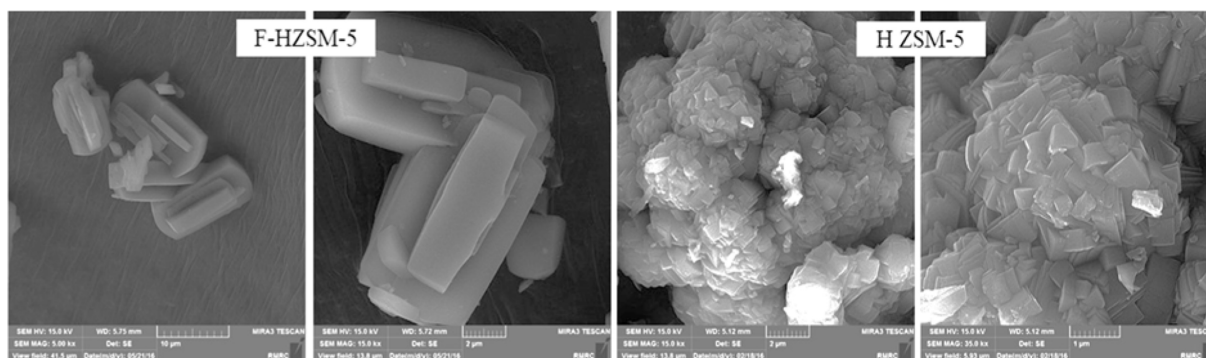


Figure 1: FESEM images of HZSM-5 and F-HZSM-5 zeolites.

REFERENCES

- [1]. Li J., Liu M., Guo X., Dai C. and Song C., "Fluoride-mediated nano-sized high-silica ZSM-5 as an ultrastable catalyst for methanol conversion to propylene," *Journal of Energy Chemistry*, 2017.
- [2]. Belarbi H., Lounis Z., Hamacha R., Bengueddach A. and Trens P., "Textural properties of ZSM-5 nanocrystals prepared in alkaline potassium fluoride medium," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 453, pp. 86-93, 2014.
- [3]. Yaripour F., Shariatnia Z., Sahebdehfar S. and

Irandoekht A., "Effect of boron incorporation on the structure, products selectivities and lifetime of H-ZSM-5 nanocatalyst designed for application in methanol-to-olefins (MTO) reaction," *Microporous and Mesoporous Materials*, 203, pp. 41-53, 2015.